

Helsinki 26.02.99



#3

ETUOIKEUSTODISTUS  
PRIORITY DOCUMENT



Hakija  
Applicant

AHLSTROM MACHINERY OY  
Helsinki

Patenttihakemus nro  
Patent application no

980519

Tekemispäivä  
Filing date

06.03.98

Kansainvälinen luokka  
International class

D 21C

Keksinnön nimitys  
Title of invention

"Menetelmä massan käsittelymiseksi"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims, abstract and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.

*Pirjo Kaila*  
Pirjo Kaila  
Tutkimussihteeri

Maksu 245,- mk  
Fee 245,- FIM

Osoite: Arkadiankatu 6 A  
Address: P.O.Box 1160  
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

Puhelin: 09 6939 500  
Telephone: + 358 9 6939 500

Telefax: 09 6939 5204  
Telefax: + 358 9 6939 5204

MENETELMÄ MASSAN KÄSITTELEMISEKSI  
FÖRFARANDE FÖR BEHANDLING AV MASSA

5 Esillä olevan keksinnön kohteena on menetelmä massan käsittelymiseksi kemiallisen massan alkalisen valmistusprosessin yhteydessä, jossa massa käsitellään klooridioksidivaiheessa, johon kuuluu happokäsittely yli 80 °C:ssa. Erityisesti keksinnön kohteena on menetelmä massan valkaisuiseksi klooridioksidia hyväksikäyttävällä sekvenssillä mahdollisimman ympäristöystävällisesti.

10 Selluloosatehtaat ovat nykyisin pyrkineet eroon alkuainekloorin ja myös osittain klooridioksidin käytöstä. Syinä ovat sekä ympäristönsuojelulliset seikat että markkinatekijät. Alkuainekloorista aiheutuvat haittoja ovat sekä selvästi havaittavat pahanhajuiset kaasumaiset päästöt että nestemäiset päästöt sellutehtailta vesistöihin. Nestemäinen klooridioksidi ei aiheuta hajuhaittoja samassa mittakaavassa, vaan sen haittavaikutukset kohdistuvat pääasiassa vesistöihin. Kuitenkin verrattaessa näitä kloorikemikaaleja niiden vesistöille aiheuttamaa kuor-

15 mitusta kuvaavan AOX-luvun avulla on alkuainekloori moninkertaisesti klooridioksidia haitallisempi kemikaali. Kloorin AOX-luku on luokkaa 4 - 7 ja klooridioksidin 1 - 1.5 tai jopa alle yhden.

25 Klooridioksidia käyttävät sekvenssit ovat kuitenkin edelleen suosittuja ja mahdollisia myös ympäristömielessä. Syitä siihen on monia. Klooridioksidi on muihin kemikaaleihin verrattuna hinnaltaan kilpailukykyinen. Myös dioksidivalkaisulla saatavan massan lujuus- ja vaaleusarvot ovat hyvät. Itse asiassa vähintään samaa luokkaa kuin peroksidilla samalla kemikaalinkulutuksella (kg/admt).

35 Klooridioksidivalkaisu (D) on ennalta hyvin tunnettu ja yleisesti käytetty valkaisu menetelmä. Tavanomaisessa klooridioksidivalkaisussa käytetään yleensä lämpötilaa 50 -

- 80 °C ja klooridioksidia annostellaan noin 10 - 30 kg massatonna kohti. Käytettäviä sekvenssejä ovat mm.  $D_0ED_1ED_2$  ja  $OD_0ED_1ED_2$  sekä näiden erilaiset muunnelmat.  $D_0$ -vaiheessa käsittelyaika on yleensä muita D-vaiheita lyhyempi, eli esimerkiksi 30 - 90 minuuttia. Massan pH laskee alueelle 1 - 3  $D_0$ -vaiheen lopussa.  $D_1$ - ja  $D_2$ -vaiheissa käsittelyaika on 2 - 3 h ja pH vähän  $D_0$ -vaihetta korkeampi. Klooridioksidivaihe ajetaan yleensä lämpötilassa noin 70 °C käsittelyajan ollessa  $D_0$ -vaiheessa 0.5 - 2 tuntia ja  $D_1$ - ja  $D_2$ -vaiheissa 2 - 3 h. Korkeampia lämpötiloja on varottu, koska D-vaiheen alhainen loppu-pH alueella 1 - 3 yhdistettynä korkeaan lämpötilaan ja pitkään käsittelyaikaan vaurioittaa kuitujen lujuusominaisuuksia.
- 15 Nykyisin klooridioksidivalkaisun rinnalle ovat tulleet kloorittomia kemikaaleja, kuten peroksidia ja otsonia, käyttävät valkaisuprosesseja. Koska klooridioksidivalkaisulla massalla on hyvät ominaisuudet, on tämän prosessin kehitystyötä jatkettu em. uusien prosessien lisäksi. Eräänä tärkeänä tavoitteena on vähentää valkaisussa tarvittavan klooridioksidin määrää ja näin tehdä menetelmä entistä ympäristöystävällisemmäksi.
- 25 Suomalaisessa patenttihakemuksessa 944808 ja WO-patenttijulkaisussa 96/12063 on esitetty massan happokäsittelymenetelmä, jonka avulla klooridioksidin kulutusta voidaan vähentää. Tässä käsittelyssä massasta poistetaan heksenuronihappoja, jotka voivat reagoida klooridioksidin kanssa ja siten lisäävät kemikaalin kulutusta. Hapot voidaan poistaa säätämällä massan pH-alueelle 2-5, edullisesti 2.5-4 ja massan lämpötila yli 80 °C, edullisesti 90-110 °C:een, joissa olosuhteissa massaa pidetään tyypillisesti 30-300 minuuttia. Käsittelyssä massan kappaluku alenee tyypillisesti 2-9 yksikköä.

Lehtipuumassan valkaisussa on klooridioksidin kulutus vähentynyt 30-40 %:lla vaaleustasolla ISO 88 %, kun valkaisusekvenssi on O-A-D-E-D. Havupuumassan kohdalla vastaava kulutus on vähentynyt 10-20 %:lla. Kummassakin tapauksessa saanto pysyi suunnilleen muuttumattomana verrattuna valkaisuun ilman A-vaihetta.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on tarjota vaihtoehtoinen menetelmä kuuman happovaiheen liittämiseksi klooridioksidia käyttävään valkaisusekvenssiin. Lisäksi keksinnön tarkoituksena on tarjota menetelmä, jota voidaan taloudellisesti edullisella tavalla soveltaa erityisesti olemassaolevissa sellutehtaiden valkaisimoissa. Toisin sanoen keksinnön kohteena on sovittaa massan klooridioksidivalkaisu kokonaistaloudellisesti ja ympäristöystävällisesti valkaisimoon.

Edellä mainittujen tarkoituksien saavuttamiseksi on keksinnön mukaiselle menetelmälle ominaista, että klooridioksidikäsittelyssä olosuhteet ovat sellaiset, että massan sisältämät heksenuronihapporyhmät eivät reagoi klooridioksidin kanssa.

Yllä kuvattiin että massasta poistetaan heksenuronihapporyhmiä kuumalla happokäsittelyllä ennen klooridioksidikäsittelyä. Olemme nyt keksinnössämme havainneet, että  $\text{ClO}_2$ -käsittely voidaan sijoittaa valkaisusekvenssissä myös ennen kuumaa happokäsittelyä, kun massan heksenuronihapporyhmien ja klooridioksidin väliset reaktiot estetään. D-vaihe käsittää siis peräkkäisesti D- ja A-portaan. Keksinnön menetelmässä DA-vaiheen klooridioksidiporras tehdään niin, että loppu-pH on yli 4, edullisesti yli 5. Perinteisesti ensimmäisen tai toisen klooridioksidivalkaisu vaiheen loppu-pH on alle 4, tyypillisesti 1 - 3.5. On yllättäen todettu että heksenuronihapot eivät reagoi klooridioksidin kanssa pH-alueella yli 4 ja näin kemikaalia ei kulu reaktioihin klooridioksidin kanssa. Klooridioksidi

pelkistyy kloriitiksi, mutta se ei hajoa edelleen. Klooridioksidiansios tssä portaassa on edullisesti 0.1 - 1.5 % akt.Cl (1-15 kg akt.Cl/admt), edullisesti yli 0.5 - 10 % akt.Cl (5-10 kg akt.Cl/admt).

5

Happokäsittelyssä (A-porras) olosuhteet ovat tyypillisesti seuraavat:

- pH 2-5, edullisesti 2.5-4
- lämpötila yli 80 °C, edullisesti 90-110 °C
- aika 30-300 min, edullisesti ainakin t minuuttia,  
 $t = 0.5 \exp(10517/(T+273) - 24)$  ( $t = 0.5 e^{(10517/(T+273) - 24)}$ ), jossa T (°C) on happokäsittelyn lämpötila.

- 15 Keksinnön DA-vaiheen D-portaassa lämpötila on edullisesti yli 70 °C, edullisesti 80 - 100 °C, mikä on tavanomaista D-vaiheen lämpötilaa on korkeampi. D- ja A-portaiden lämpötila voi siis olla oleellisesti sama, jolloin massaa ei tarvitse huomattavasti jäähdyttää tai lämmittää portaiden välillä, mikä on energiataloudellisesti edullinen ratkaisu. Keksintö ei ole kuitenkaan rajoitettu em. korkeaan lämpötilaan, vaan neutraali D-porras voidaan ajaa myös tavanomaisessa D-vaiheen lämpötilassa alle 70 °C.

- 25 Keksinnön D-portaassa käsittelyaika on edullisesti lyhyt, alle 10 minuuttia, edullisesti 30 sekuntia - 3 minuuttia. Perinteisesti klooridioksidikäsittelyn aika on yli 30 min, jopa 120 minuuttia lämpötilasta riippuen, minkä vuoksi käsittely on tehtävä omassa reaktorissa. Keksinnön mukainen DA-vaihe voidaan toteuttaa siten että happokäsittely tapahtuu reaktoritornissa, mutta A-porrasta edeltävä D-porras voidaan lyhyen viipymäajan takia järjestää esimerkiksi A-tornin syöttölinjaan. Linjassa virtaava massa lämmitetään haluttuun lämpötilaan, esim. 90 °C, ja siihen sekoitetaan kemikaaleja, kuten klooridioksidia ja tarvittaessa pH:n säätöön alkalia tai happoa. Näissä olosuhteissa massa virtaa halutun ajan esim. 1 minuutin,

jonka jälkeen siihen lisätään happoa ja se syötetään happotorniin.

5 Sijoittamalla klooridioksidikäsitteily ennen happokäsittelyä pienenee hapon tarve A-portaassa, koska klooridioksidin reaktiot ligniinin kanssa tuottavat suolahappoa ja orgaanisia happoja sivutuotteena.

10 Keksinnön erään edullisen suoritusmuodon mukaiselle menetelmälle on ominaista, että keksinnön mukainen klooridioksidivaihe käsittää edellä kuvattujen D- ja A-portaiden lisäksi toisen D-portaan eli ko. vaihe käsittää ensimmäisen klooridioksidiportaan, kuuman happokäsittelyportaan ja toisen klooridioksidiportaan (DAD, merkitään myös D/A/D).

15 Toinen D-porras suoritetaan happamissa olosuhteissa eli pH voi olla alle 2, mutta edullisesti 2-4. Näin mitään olennaista pH:n säätöä A-portaan jälkeen ei tarvita. Myös lämpötilan säätöä ei välttämättä tarvita, vaan koko klooridioksidivaihe voidaan tehdä oleellisesti samassa

20 lämpötilassa kuin A-porras eikä olennaisia lämpötilan muutoksia portaiden välillä tarvitse tehdä. Tämä helpottaa huomattavasti ko. vaiheen prosessiteknistä suoritusta.

25 Myös toisen D-portaan käsittelyaika on edullisesti lyhyt, alle 10 minuuttia, edullisesti 1-5 minuuttia ja se voidaan toteuttaa esim. A-tornin poistolinjassa ennen DAD-vaihetta seuraavaa pesuria. Poistolinjassa virtaavaan massa

30 lisätään klooridioksidia ja tarvittaessa lämpötilaa ja pH:ta säädetään. Tarvittava klooridioksidiansios on tyypillisesti 5 - 20 % akt. Cl (5 - 20 kg akt. Cl/admt). Happokäsittelyssä massasta poistetaan heksenuronihappoja, minkä vuoksi tarvittavan klooridioksidikemikaalin määrä on pienempi verrattuna massa

35 josta heksenuronihappoja ei ole poistettu.

Keksinnön tässä toteutusmuodossa DAD voidaan katsoa, että klooridioksidikäsitteily on jaettu kahteen suhteellisen

5 lyhyeen osakäsittelyyn. Kumpikin vaihe voidaan ajaa korkeassa lämpötilassa, minkä vuoksi lämpötila ja käsittelyaika tulee sovittaa niin, että massan viskositeettitapitot ovat mahdollisimman pienet. Kahden osakäsittelyn vuoksi massan vaaleus saadaan tasaisemmaksi.

10 DA-vaihe voidaan toteuttaa myös niin, että A-portaan jälkeen seuraa massan kelatointikäsittely EDTA:lla, DTPA:lla tai vastaavalla yhdisteellä haitallisten metallien poistamiseksi eli tällöin vaihe on DAQ. Kelatointikäsittelyn yhdistäminen DA-vaiheeseen on edullinen varsinkin silloin, jos valkaisuusekvenssissä myöhemmin seuraa valkaisu kemikaalilla, kuten peroksidilla, jota vaihetta raskasmetallit haittaavat. Q-portaassa voi olla oleellisesti sama lämpötila kuin edeltävissä D- ja A-portaassa. 15 pH:n voi olla alueella noin 3-6.

20 Vaiheessa DA tarvittavan klooridioksidin kokonaismäärä ei ole suurempi kuin vaiheessa AD tarvittava määrä, vaikka ensimmäinen D-porras tehdäänkin ennen happokäsittelyä. Neutraali pH ensimmäisessä D-portaassa estää heksenuroni-happojen ja klooridioksidin väliset reaktiot. Vaiheessa DA on saatu ainakin yhtä hyvä laatuista massaa kuin vaiheessa AD. 25 DA-vaiheen tai useampiportaisen DAD-vaiheen etuna verrattuna AD-vaiheeseen on se, että DA- tai DAD-vaihe voidaan toteuttaa laiteteknisesti yksinkertaisemmalla tavalla, koska jokaiselle portaalle ei tarvita omaa tornia. Tosin keksintöä voidaan soveltaa myös siten, että toinen tai molemmat D-portaat ajetaan omilla torneilla. 30

AD-vaiheen haittana saattaa olla hajukaasujen vapautuminen happoportaassa, jos massa sisältää vielä pesun jälkeen riittävässä määrin keitosta peräisin olevia rikkiyhdisteitä. Kun D-porras on ennen A-porrasta, hajukaasut hapettuvat valkaisukemikaalin vaikutuksena DA-vaiheen aikana. 35

Keksinnön mukaista ratkaisua voidaan soveltaa sulfaatti-prosessilla ja muilla alkalisilla menetelmillä valmistetuille massoille, jotka sisältävät heksenuronihapporyhmiä. Käsiteltävä massa on edullisesti happidelignifioitua. Keksinnön mukainen DA-vaihe voi olla valkaisu-  
5 alussa esim. happidelignifioinnin jälkeen tai myöhemmin sekvenssissä esim. peroksidivaiheen jälkeen. Siksi keksintöä sovelletaan edullisesti esim. seuraavien valkaisuosasekvenssien tai valkaisu-  
10 keitto- O - DAD - E, sekvenssien yhteydessä:  
Keitto - O - DAD - E - D<sub>N</sub> - D tai  
Keitto - O - Q - OP - D/A/Q - PO, missä  
- tarkoittaa pesua vaiheitten välillä,  
O kuvaa ainakin happea käyttävää delignifiointivai-  
15 hetta,  
Q kelatoimalla suoritettavaa metallinpoistoa,  
A kuumaa happokäsittelyä,  
E alkalista vaihetta, ja  
OP tai PO happi- ja/tai peroksidipohjaista valkaisu-  
20 vaihetta, mahdollisesti ainakin osalta portaista paineistettuna, jossa O tarkoittaa happikemikaalia ja P peroksidia ja jossa ensimmäinen kirjain kussakin portaassa tarkoittaa pääasiallisesti vaikuttavaa valkaisu-  
25 kaisukemikaalia ja mahdollinen toinen kirjain valkaisu-reaktiota tukevaa valkaisu-  
kemikaalia.

Seuraavassa keksinnön mukaista menetelmää selitetään yksityiskohtaisemmin viittaamalla oheiseen kuvioon, joka  
30 esittää erästä edullista laitteistoa erään keksinnön mukaisen menetelmän toteuttamiseksi. Massa käsitellään vaiheessa DAD.

Massa siirretään edeltävästä käsittelyvaiheesta 10 sakeamassapumpulla 12 happotorniin 18. Massan sakeus on 6-  
35 25 %, edullisesti 8-18 %. Edeltävä käsittelyvaihe voi olla massan keittoa seuraava pesu tai tavallisimmin keittoa seuraava happidelignifiointi tai sitä seuraava pesu.



Massaan lisätään tarvittaessa alkalia tai happoa massan alku-pH:n säätämiseksi klooridioksidikäsittelemällä eli ensimmäistä D-porrasta varten siten, että loppu-pH on yli 4, edullisesti yli 5, klooridioksidin ja heksenuronihapojen välisten reaktioiden estämiseksi. Alkali ja klooridioksidi voidaan lisätä suoraan pumppuun 12, injektoida pumpun 12 ja tornin väliseen putkeen 16 tai erityiseen, tarkoitusta varten järjestettyyn sekoittajaan 14. Klooridioksidia lisätään tyypillisesti 0.5-1.5 % akt. Cl.

Lämpötilan nostamiseksi tyypillisesti 80-100 °C:een massaan lisätään höyryä. Höyry voidaan lisätä ennen pumppua 12 höyrysekoittimessa (ei esitetty) tai sekoittaa pumpun 12 jälkeen putkessa 15. Vaihtoehtoisesti massa voidaan lämmittää myös epäsuoralla lämmityksellä putkessa 15.

Ensimmäinen D-porras tapahtuu siten happotornin syöttölinjassa 15 massan virratessa siellä. Käsitelyaika tässä portaassa on tyypillisesti 30 s- 3 min.

D-porrasta seuraa happokäsittely tornissa 18. Klooridioksidikäsittelemisen jälkeen massan pH lasketaan happokäsittelyn vaatimaan arvoon 2-5 lisäämällä sekoittimessa 14 massaan happoa (rikkihappo, suolahappo, jätehappo tai jokin sopiva orgaaninen happo). Lämpötilaa voidaan myös tarvittaessa säätää, mutta keksinnön mukaisessa DAD-vaiheessa portaat suoritetaan edullisesti samassa lämpötilassa, esim. 95°C, jolloin oleellista lämpötilan säätöä portaiden välillä ei tarvita.

Massan syöttö ja virtaus happotorniin pyritään saamaan mahdollisimman tasaiseksi käyttämällä jakolaitetta 16 tai kaavaria. Mainittu jakolaitte on kuvattu esimerkiksi US-patentissa 4,964,950 ja sen käyttöä edellä kuvattuun tarkoitukseen on käsitelty FI-patenttihakemuksessa 924805.

- Laitteen 16 kautta voidaan haluttaessa (jos laite omaa riittävän tehokkaat sekoitusominaisuudet) lisätä happoa ja täten on jopa mahdollista välttää laitteen 14 käyttö/hankinta. Laitteesta 16 massa virtaa reaktorisäiliöön 18, joka on mitoitettu happokäsittelyn vaatimalle käsittelyajalle, esim. 120 min 95 °C:ssa. Käytettäessä mainitun FI-hakemuksen mukaista jakavaa syöttölaitetta voidaan varmistaa, että torni täyttyy joka osaltaan tasaisesti ja että massapilari tornissa kohoa tasaisesti ylöspäin niin, että mitään haitallista kanavoitumista ei pääse syntymään. Vastaavasti tornin huippu on varustettu purkaimella 20 tai poistokaavarilla massan johtamiseksi tornin poistolinjaan 24.
- 15 Poistolinjassa 24 suoritetaan toinen D-porras massan valkaisuun. Klooridioksidia voidaan lisätä massa happotornin purkaimen 20 tai poistolinjan pumpun 22 kautta. Linjaan 24 voidaan järjestää myös erillinen sekoitin (ei esitetty) kemikaalin lisäystä varten, joka on noin 5 - 20 % akt. Cl.
- 25 Valkaisukemikaalin lisäys massa sovitetaan niin että saavutetaan sopiva käsittelyaika D-portaan suorittamiseksi poistolinjassa 24 ennen pesuria 26. Viipymäaika on alle 10 minuuttia, edullisesti 1-5 minuuttia. Tämän D-portaan käsittelylämpötila on edullisesti sama kuin aikaisemmissa D- ja A-portaissa, jolloin nytkään ei tarvita olennaista lämpötilan säätöä A-portaan jälkeen. Tarvittaessa massa voidaan lämmittää tai jäähdyttää lämmönsiirtimessä tai suoralla höyryn syötöllä. Tavanomaista korkeampi lämpötila on kuitenkin edellytys että riittävä valkaisuvaikutus saadaan aikaan em. lyhyen käsittelyajan aikana.
- 35 Toisen D-portaan pH on alhaisempi kuin ensimmäisessä D-portaassa. Tyypillisesti pH on noin 2-4, minkä vuoksi pH:n säätöä A-portaan jälkeen ei normaalisti tarvita. Tarvitta-

10

essa pH:ta säätävä kemikaali voidaan lisätä samassa vaiheessa kuin klooridioksidi.

5 Edellä kuvatulla tavalla massa on valkaistu vaiheessa DAD, minkä jälkeen massa käsitellään pesurissa 26 ja johdetaan jatkokäsittelyyn. Tyypillisesti seuraava vaihe on E-vaihe.

Esimerkki:

10 Laboratoriossa tutkittiin happivalkaistua massaa, jonka kappaluku oli 11,9, viskositeetti 1061 ml/g ja ISO-vaaleus 49,2 %. Massa käsiteltiin seuraavilla sekvensseillä:

1. DAD - E<sub>0</sub> - D<sub>N</sub> - D

15 D: - ClO<sub>2</sub> -annos akt. Cl:na 1,0 %  
- aika 1 min

- loppu-pH 5,3  
- lämpötila 95 °C

A: - aika 180 min

- pH 3,5  
- lämpötila 95 °C

20 D: - ClO<sub>2</sub> -annos akt. Cl:na 1,25 %  
- aika 2 min

- loppu-pH 2,5  
- lämpötila 95 °C

25 E<sub>0</sub>: - 85 °C, 60 min, 1,25 % NaOH, O<sub>2</sub> 4 bar, loppu-pH 11,7  
- kappaluku käsittelyn jälkeen 2,3  
- viskositeetti käsittelyn jälkeen 890 mg/l  
- vaaleus käsittelyn jälkeen 70,2 % ISO.

30 D<sub>N</sub> - 75 °C, 180 min, 1,8 % ClO<sub>2</sub> akt.Cl:na, 0,3 % NaOH, loppu-pH 3,3  
- N pH:n säätö 8,3

D - 75 °C, 180 min, 0,8 % ClO<sub>2</sub> akt.Cl:na, 0,1 % NaOH,  
loppu-pH 5,1

35 Valkaistu massa: viskositeetti 868 ml/g  
vaaleus 89,9 % ISO

Toisessa kokeessa samaa massaa käsiteltiin

2. AD - E<sub>0</sub> - D<sub>N</sub> - D

40 A: - aika 180 min

- pH 3,5

- lämpötila 95 °C

11

- D: -  $\text{ClO}_2$  -annos akt. Cl:na 2,25 %  
- aika 1 min  
- loppu-pH 2,1  
- lämpötila 95 °C
- 5 E<sub>0</sub>: - 85 °C, 60 min, 1,25 % NaOH, O<sub>2</sub> 4 bar, loppu-pH 11,6  
- kappaluksi käsittelyn jälkeen 2,7  
- viskositeetti käsittelyn jälkeen 890 mg/l  
- vaaleus käsittelyn jälkeen 69,4 % ISO.
- 10 D<sub>N</sub> - 75 °C, 180 min, 1,8 %  $\text{ClO}_2$  akt.Cl:na, 0,3 % NaOH, loppu-pH 3,4  
- N pH:n säätö 8,3
- D - 75 °C, 180 min, 0,8 %  $\text{ClO}_2$  akt.Cl:na, 0,1 % NaOH,  
loppu-pH 5,1

15 Valkaistu massa: viskositeetti 866 ml/g  
vaaleus 89,9 % ISO.

20 Kokeen perusteella voidaan todeta että keksinnön mukaisella vaiheella DA ja vaiheella AD saadaan samanlaatuista massaa. Toteuttamalla klooridioksidi- ja happokäsittely keksinnön mukaisella tavalla voidaan saavuttaa joitain edellä kuvattuja käytännön etuja.

25 Vaikka keksintöä on tässä esitetty ja kuvattu nykytiedon mukaan käytännöllisimmän ja edullisimman suoritusmuodon mukaan, alan ammattimiehille on selvää, että monia muunnelmia voidaan tehdä keksinnön suojapiirissä, jolle suojapiirille tulee antaa oheisten patenttivaatimusten mukainen laajin mahdollinen tulkinta, jotta se käsittää kaikki vastaavat menetelmät.

12

13

## Patenttivaatimukset:

- 5 1. Menetelmä massan käsittelymiseksi kemiallisen massan alkalisen valmistusprosessin yhteydessä, jossa massa käsitellään klooridioksidivaiheessa, johon kuuluu happokäsittely pH:ssa 2-5 ja yli 80 °C:ssa, tunnettu siitä, että klooridioksidikäsittelyssä olosuhteet ovat sellaiset, että massan sisältämät heksenuronihapporyhmät eivät reagoi klooridioksidin kanssa.
- 10 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että klooridioksidivaiheeseen kuuluu peräkkäisesti ainakin klooridioksidiporras ja happokäsittelyporras.
- 15 3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että klooridioksidiportaan pH:ta säädetään niin, että portaan lopullinen pH on yli 4.
- 20 4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että klooridioksidiportaan pH:ta säädetään niin, että portaan lopullinen pH on yli 5.
- 25 5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että klooridioksidiportaassa lämpötila on yli 70 °C.
- 30 6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että klooridioksidiportaassa lämpötila on 80-100 °C.
- 35 7. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että klooridioksidiportaassa käsittelyaika on alle 10 min, edullisesti 30s - 3 min.
8. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että klooridioksidivaiheeseen

kuuluu ensimmäisen klooridioksidiportaan lisäksi toinen klooridioksidiporras, joka on happokäsittelyportaan jälkeen.

- 5 9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että ensimmäisen klooridioksidiportaan, happokäsittelyportaan ja toisen klooridioksidiportaan käsittelylämpötila on oleellisesti sama.
- 10 10. Jonkin patenttivaatimuksen 1-6 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että klooridioksidivaiheeseen kuuluu klooridioksidiportaan ja happokäsittelyportaan jälkeen käsittely kelaatinmuodostajalla.

## (57) Tiivistelmä

24

24

Esillä oleva keksintö koskee menetelmää massan käsittelemiseksi kemiallisen massan alkalisen valmistusprosessin yhteydessä. Massa käsitellään klooridioksidivaiheessa, johon kuuluu peräkkäisesti edullisesti klooridioksidiporras ja happokäsittelyporras pH:ssa 2-5 ja yli 80 °C:ssa. Klooridioksidiportaassa olosuhteet ovat sellaiset, että massan sisältämät heksenuronihapporyhmät eivät reagoi klooridioksidin kanssa.

L5

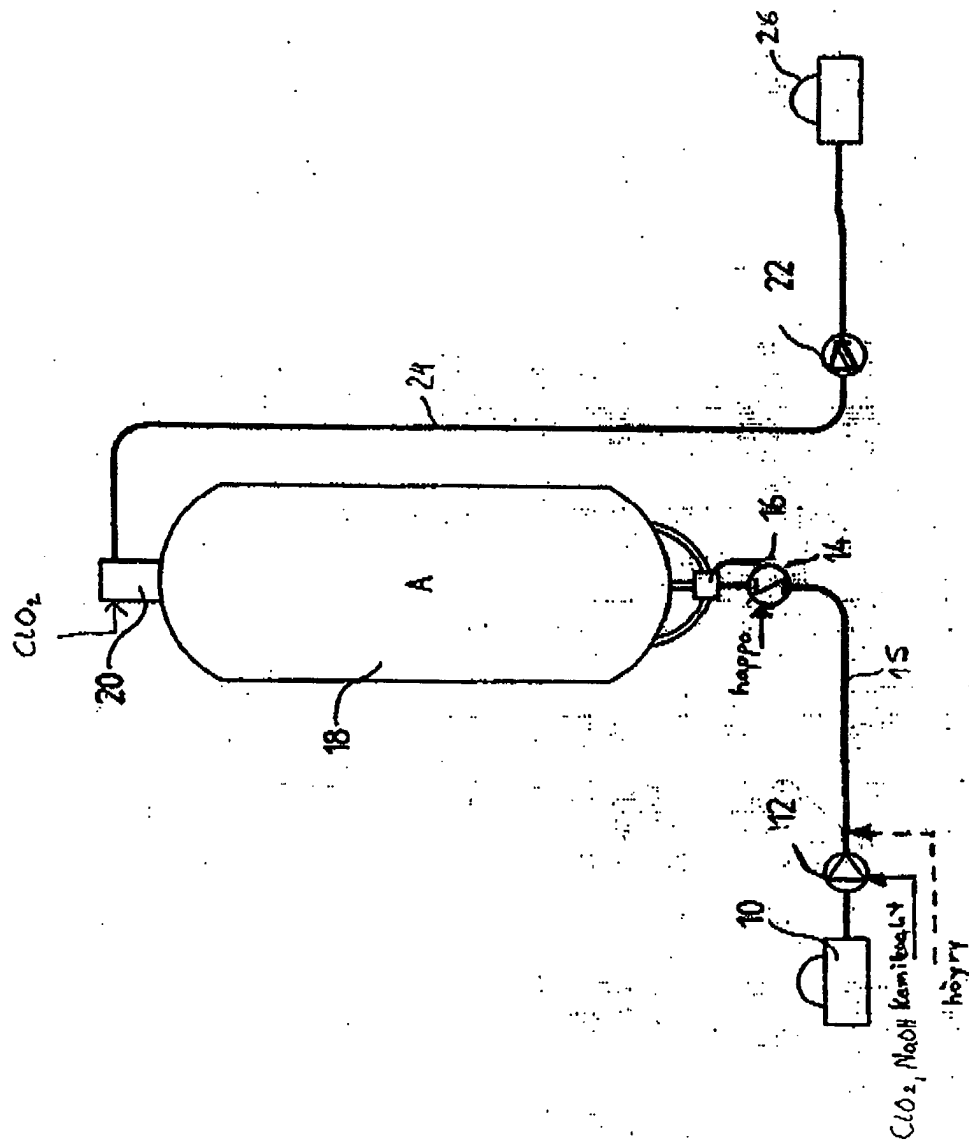


FIG.